

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-89824

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 08 G 64/26  
64/20

識別記号

NPU

庁内整理番号

8933-4J

⑬ 公開 平成4年(1992)3月24日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑭ 発明の名称 ポリカーボネートの製造方法

⑮ 特 願 平2-207077

⑯ 出 願 平2(1990)8月3日

⑰ 発 明 者 阪 下 健 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑱ 発 明 者 岸 村 小 太 郎 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑲ 出 願 人 日本ジーイープラスチックス株式会社 東京都中央区日本橋本町2丁目7番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリカーボネートの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 芳香族系有機二水酸基化合物、炭酸ジエステルおよび1分子中に3以上の官能基を有する化合物を熔融重縮合してポリカーボネートを製造するに際して、

該芳香族系有機二水酸基化合物に対して、

(a)  $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルの含窒素塩基性化合物  
および

(b)  $10^{-4}$ ～ $10^{-3}$ モルのアルカリ金属化合物  
またはアルカリ土類金属化合物

からなる触媒の存在下、

1分子中に3以上の官能基を有する化合物を前記芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して0.001～0.03モルの量で用いて重合させることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

(2) 芳香族系有機二水酸基化合物、炭酸ジエス

ルおよび1分子中に3以上の官能基を有する化合物を熔融重縮合してポリカーボネートを製造するに際して、

該芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して、

(a)  $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルの含窒素塩基性化合物、

(b)  $10^{-4}$ ～ $10^{-3}$ モルのアルカリ金属化合物  
またはアルカリ土類金属化合物

および

(c)  $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルのホウ酸または  
ホウ酸エステル

からなる触媒の存在下、

1分子中に3以上の官能基を有する化合物を前記芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して0.001～0.03モルの量で用いて重合させることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

(3) 前記1分子中に3以上の官能基を有する化合物が、フェノール性水酸基および/またはカルボキシル基を有する化合物である請求項第1項または第2項に記載のポリカーボネートの製造方法。

(4) 請求項第1項～第3項のいずれかに記載の製

造方法により得られるポリカーボネート。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の技術分野

本発明は、ポリカーボネートの製造方法に関し、さらに詳しくは、高分子量を有し、かつ優れた耐熱性、耐水性および色相安定性を有し、さらに熔融弾性、熔融強度などの成形特性に優れた分岐を有するポリカーボネートの製造方法に関する。

#### 発明の技術的背景

ポリカーボネートは、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れており、広く用いられている。

ところで一般的な直鎖状ポリカーボネートは、熔融弾性や熔融強度などの成形特性に改良の余地があり、このような成形特性を改良する方法として、多官能化合物を共重合させてポリカーボネートを分岐化させる方法が一般に知られている。そして、分岐化されたポリカーボネートの製造方法としては、直鎖状ポリカーボネートの製造方法と同様に、一般的に界面法が提案されており、具体

的にたとえば、二価フェノールと多官能化合物とにホスゲンを吹き込む方法（特公昭44-17149号公報）などが開示されているが、このような方法では多官能化合物は反応溶媒に難溶でなくてはならないという制限があり、しかも反応の制御が難しく、ゲルを生成しやすい。

また、重合の際にフェノールを共存させたり（特公昭47-23918号公報）、特定の構造を有する多官能化合物を用いる方法（特開平2-55725号公報）などが開示されているが、このような従来の界面法では、いずれも特定の構造のポリマーしか得られない。

一方、特公昭47-23918号公報においては、二価フェノールおよび三価フェノールなどの多官能化合物をジアリールカーボネートとエステル交換反応による熔融重合法で重合させ、分岐化したポリカーボネートを得る方法が開示されている。この方法によれば、上記の界面法にみられるような原料の限定はされないが、得られるポリカーボネートは着色しており、色相が劣る。

#### 発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、高分子量を有し、かつ優れた耐熱性、耐水性および色相安定性を有し、さらに熔融弾性、熔融強度などの成形特性に優れたポリカーボネートを得ることができるようなポリカーボネートの製造方法を提供し、かつこのようなポリカーボネートを得ることを目的としている。

#### 発明の概要

本発明に係る第1のポリカーボネートの製造方法は、芳香族系有機二水酸基化合物、炭酸ジエステルおよび1分子中に3以上の官能基を有する化合物を熔融重縮合してポリカーボネートを製造するに際して、

該芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して、  
(a)  $10^{-6} \sim 10^{-1}$ モルの含窒素塩基性化合物

および

(b)  $10^{-6} \sim 10^{-5}$ モルのアルカリ金属化合物

またはアルカリ土類金属化合物

からなる触媒の存在下、

1分子中に3以上の官能基を有する化合物を前記芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して $0.001 \sim 0.03$ モルの量で用いて重合させることを特徴としている。

また、本発明に係る第2のポリカーボネートの製造方法は、芳香族系有機二水酸基化合物、炭酸ジエステルおよび1分子中に3以上の官能基を有する化合物を熔融重縮合してポリカーボネートを製造するに際して、

該芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して、

(a)  $10^{-6} \sim 10^{-1}$ モルの含窒素塩基性化合物、

(b)  $10^{-6} \sim 10^{-5}$ モルのアルカリ金属化合物

またはアルカリ土類金属化合物

および

(c)  $10^{-6} \sim 10^{-1}$ モルのホウ酸または

ホウ酸エステル

からなる触媒の存在下、

1分子中に3以上の官能基を有する化合物を前記芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して

0.001~0.03モルの量で用いることを特徴としている。

さらに本発明に係るポリカーボネートは、上記のような製造方法によって得られることを特徴としている。

本発明に係るポリカーボネートの製造方法では、芳香族系有機二水酸基化合物、炭酸ジエステルおよび1分子中に3以上の官能基を有する化合物を、特定の触媒の存在下、熔融重縮合してポリカーボネートを製造しているので、高分子量を有し、しかも優れた耐熱性および耐水性を有し、その上色相が改良されたポリカーボネートを製造することができる。

また、このようにして得られるポリカーボネートは、熔融弾性、熔融強度などの成形特性に優れている。

#### 発明の具体的説明

以下本発明に係るポリカーボネートの製造方法を具体的に説明する。

本発明ではポリカーボネートを製造するに際し

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-1-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、

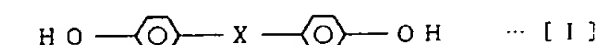
4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類、

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルス

ルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類などが用いられる。



(式中Xは、 $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^2 \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ -\text{C}- \\ || \\ \text{R}^2 \end{array}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ または $-\text{SO}_2-$ であり、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は水素原子または1価の炭化水素基であり、 $\text{R}^2$ は2価の炭化水素基である。また芳香核は、1価の炭化水素基を有していてもよい。)で示される化合物および式(I)のフェニル基がアルキル基またはハロゲン原子で置換された化合物などがあげられる。

このような芳香族系有機二水酸基化合物としては、具体的には、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-1-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、

4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類、

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類などが用いられる。

これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

また上記のような炭酸ジエステルは、好ましくは50モル以下さらに好ましくは30モル以下の

量のジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを含有していてもよい。このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニルが用いられる。

このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを炭酸ジエステルと併用した場合には、ポリエステルポリカーボネートが得られる。

次に、本発明でポリカーボネートを製造するに際して、上記のような炭酸ジエステルは、芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して、1.0～1.30モル好ましくは1.01～1.20モルの量で用いられることが望ましい。

本発明において用いられる1分子中に3以上の官能基を有する化合物について説明する。

このような多官能化合物としては、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有する化合物が好ましく、特にフェノール性水酸基を3個含有する化合物が好ましい。具体的には、たとえば、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、

る。

本発明に係る第1のポリカーボネートの製造方法では、上記のような芳香族系有機二水酸基化合物、炭酸ジエステルおよび多官能化合物を熔融重縮合してポリカーボネートを製造するに際して、

- (a) 含窒素塩基性化合物 および
- (b) アルカリ金属化合物または

アルカリ土類金属化合物

からなる触媒を用いている。

- (a) 含窒素塩基性化合物としては、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド ( $\text{Me}_4\text{NOH}$ )、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド ( $\text{Et}_4\text{NOH}$ )、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド ( $\text{Bu}_4\text{NOH}$ )、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド

( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$ ) などのアルキル、

アリール、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェ

ニルアミンなどの三級アミン類、 $\text{R}_2\text{NH}$  (式中

$\text{R}$ はメチル、エチルなどのアルキル、フェニル、トルイルなどのアリール基などである)で示される二級アミン類、 $\text{RNH}_2$  (式中 $\text{R}$ は上記と同じ

である)で示される1級アミン類、あるいはアンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド ( $\text{Me}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド ( $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート ( $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ )、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート ( $\text{Me}_4\text{NBPh}_4$ ) などの塩基性塩

などが挙げられ、これらのうち、1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゾール、2,2'-ビス-[4,4'-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)-シクロヘキシル]-プロパン、トリメリット酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸などが挙げられ、これらのうち、

1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2',2''-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼンなどが好ましく用いられる。

このような多官能化合物は、芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して、通常は0.03モル以下好ましくは0.001～0.02モルさらに好ましくは0.001～0.01モルの量で用いられ

る。これらのうち、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類が特に好ましい。

(b) アルカリ金属化合物としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ス

テアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが用いられる。

また(b)アルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどが用いられる。

なるとともに色相、耐水性などが低下する。

このように(a)含窒素塩基性化合物と(b)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物とを組合せた触媒は、高い重合活性を有して高分子量のポリカーボネートを生成させることができ、しかも得られるポリカーボネートは、耐熱性および耐水性に優れ、その上色調が改良され透明性に優れている。

本発明に係る第2のポリカーボネートの製造方法では、前述した芳香族系有機二水酸基化合物、炭酸ジエステルおよび多官能化合物を熔融重縮合してポリカーボネートを製造するに際して、

(a) 含窒素塩基性化合物

(b) アルカリ金属化合物または

アルカリ土類金属化合物 および

(c) ホウ酸またはホウ酸エステル

からなる触媒を用いている。

(a) 含窒素塩基性化合物および(b)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物としては、前述したような化合物が用いられる。

上記のような(a)含窒素塩基性化合物は、芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して、 $10^{-6}$ ～ $10^{-1}$ モル好ましくは $10^{-5}$ ～ $10^{-2}$ モル、そして(b)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は $10^{-2}$ ～ $10^{-5}$ モル特に好ましくは $10^{-7}$ ～ $10^{-5}$ モル用いられる。

(a) 含窒素塩基性化合物の量が芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して $10^{-6}$ ～ $10^{-1}$ モルであると、エステル交換反応、重合反応が十分な速度で進行し、さらに色相、耐熱性および耐水性などに優れたポリカーボネートが得られる点で好ましい。

また(b)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の量が芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して $10^{-2}$ ～ $10^{-5}$ モルであると、重合活性を高くすることができ、さらに色相、耐熱性および耐水性に優れたポリカーボネートが得られる点で好ましい。

アルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物が $10^{-5}$ モルより多くなるとゲルが生成しやすく

(c) ホウ酸またはホウ酸エステルとしては、ホウ酸または一般式  $B(OR)_n(OH)_{3-n}$ 、

(式中Rは、メチル、エチルなどのアルキル、フェニルなどのアリールなどであり、nは1、2または3である)で示されるホウ酸エステルが用いられる。

このようなホウ酸エステルとしては、具体的には、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリナフチルなどが用いられる。

本発明に係る第2のポリカーボネートの製造方法では、(a)含窒素塩基性化合物は、芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して $10^{-6}$ ～ $10^{-1}$ モル好ましくは $10^{-5}$ ～ $10^{-2}$ モル、(b)アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は $10^{-2}$ ～ $10^{-5}$ モル特に好ましくは $10^{-7}$ ～ $10^{-5}$ モル、そして(c)ホウ酸またはホウ酸エステルは $10^{-6}$ ～ $10^{-1}$ モル好ましくは $10^{-7}$ ～ $10^{-2}$ モル特に好ましくは $10^{-6}$ ～ $10^{-4}$ モル用いられる。

(a) 含窒素塩基性化合物の量が芳香族系有機二水

酸基化合物1モルに対して $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルであると、エステル交換反応、重合反応が十分な速度で進行し、さらに色調、耐熱性および耐水性に優れたポリカーボネートが得られる点で好ましい。

(b) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の量が芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して $10^{-3}$ ～ $10^{-2}$ モルであると、重合速度を高くすることができ、さらに色相、耐水性および耐熱性に優れたポリカーボネートが得られる点で好ましい。

アルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物が $10^{-3}$ モルより多くなるとゲルが生成しやすくなり、また色相、耐水性などが低下する。

また(c)ホウ酸またはホウ酸エステルの量が芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルであると、熱老化後の分子量の低下が起こりにくく、さらに色相、耐熱性および耐水性に優れたポリカーボネートが得られる点で好ましい。

このように(a)含窒素塩基性化合物と、(b)アルカ

リ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と、(c)ホウ酸またはホウ酸エステルとを組合せた触媒は、さらに高い重合活性を有して高分子量のポリカーボネートを生成させることができ、しかも得られるポリカーボネートは、さらに耐熱性および耐水性に優れ、その上色調がさらに改良され、透明性に優れている。

芳香族系有機二水酸基化合物、炭酸ジエステルおよび多官能化合物の重縮合反応は、従来知られている芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応条件と同様な条件下で行なうことができるが、具体的には、第1段目の反応を $80 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 好ましくは $100 \sim 230^{\circ}\text{C}$ さらに好ましくは $120 \sim 190^{\circ}\text{C}$ の温度で0～5時間好ましくは0～4時間さらに好ましくは0.25～3時間常圧で、両者を反応させる。次いで反応系を減圧にしながら反応温度を高めて芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとの反応を行ない、最終的には5 mm Hg以下の減圧下で $240 \sim 320^{\circ}\text{C}$ の温度で芳香族系有機二水酸基化合物

と炭酸ジエステルとの重縮合反応を行なう。

上記のような芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルと多官能化合物との反応は、連続式で行なってもよくまたバッチ式で行なってもよい。また上記の反応を行なうに際して用いられる反応装置は、槽型であっても管型であっても塔型であってもよい。

このようにして得られるポリカーボネートは、用いる原料モノマーによっても異なるので一概にはいえないが、塩化メチレン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が通常 $0.3 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ 、好ましくは $0.4 \sim 0.8 \text{ dl/g}$ 、さらに好ましくは $0.4 \sim 0.7 \text{ dl/g}$ である。

#### 発明の効果

本発明に係るポリカーボネートの製造方法では、芳香族有機二水酸基化合物、炭酸ジエステルおよび1分子中に3以上の官能基を有する化合物を、上記のような特定の触媒の存在下、熔融重縮合してポリカーボネートを製造するので、高分子量を有し、しかも優れた耐熱性および耐水性を有し、

その上色相の改良されたポリカーボネートを製造することができる。

さらに、このようにして得られる分岐を有するポリカーボネートは、熔融弾性、熔融強度などの成形特性に優れている。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 実施例

物性測定法および試験法を以下に示す。

MFR (g/10分) : JIS K-7210の方法に準拠し、温度 $300^{\circ}\text{C}$ 、荷重1.2 kgで測定した。

極限粘度 (IV, dl/g) : 塩化メチレン中、 $20^{\circ}\text{C}$ でウベローデ粘度計を用いて測定した。

色相 (YI) : 3 mm厚の射出成形板をシリンダー温度 $320^{\circ}\text{C}$ 、射出圧力 $1000 \text{ kg/cm}^2$ 、1サイクル45秒、金型温度 $100^{\circ}\text{C}$ で成形し、X、Y、Z値を日本電色工業(株)製のColorand Color Defference Meter ND-1001 DPを用いて透過法で測定し、黄色度 (YI) を測定した。

100

$$YI = \frac{Y}{(1.277 X - 1.060 Z)}$$

光線透過率: ASTM D 1003の方法に従い、色相測定用の射出成形板を用いて測定した。

ヘイズ: 日本電色工業㈱のNDH-200を用い、色相測定用の射出成形板のヘイズを測定した。

滞留安定性: 320℃の温度で15分間射出成形機のシリンダー内に樹脂を滞留させた後、その温度で射出成形を行い、その成形板のYI, MFRを測定した。

耐水性: 色相測定用の射出成形板をオートクレーブ中の水に浸漬し、125℃のオーブン中に5日間保持する。この

薄膜蒸発機に送入し、反応を進めた。薄膜蒸発機の温度、圧力はそれぞれ300℃、2mmHgにコントロールした。

蒸発機下部よりギャボンブにて302℃、0.2mmHgにコントロールされた2軸横型攪拌重合槽(L/D=3、攪拌翼回転直径220mm、内容積80リットル)に40kg/時間で送り込み滞留時間30分間にて重合させた。得られたポリマーの極限粘度(IV)は0.57dl/gであった。

物性測定結果を表1に示す。

#### 実施例2

実施例1において、ホウ酸を使用しなかった以外は、実施例1に記載と同様の方法でポリマーを得た。

結果を表1に示した。

#### 実施例3～4

実施例1において3官能性化合物として1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンを使用する代わりに、またアルカリ金属化合物とし

試験片を用いてヘイズを測定した。

#### 実施例1

ビスフェノールA(日本ジーイープラスチック社製)0.44キログラム、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン 1.3モルと、ジフェニルカーボネート(エニイ社製)0.45キログラムとを250リットル槽型攪拌槽に仕込み、窒素置換をした後に140℃で溶解した。

次にこれを180℃の温度まで昇温し、ホウ酸を0.0011モル添加し、30分間攪拌した。次に触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを0.11モルおよび水酸化ナトリウムを0.00044モル添加し、温度を240℃まで上昇させると同時に圧力を徐々に30mmHgまで下げた。温度圧力を一定に保ち留出するフェノールの量を測定し、留出するフェノールがなくなった時点で窒素にて大気圧に戻した。反応に要した時間は2時間であった。得られた反応物の極限粘度[η]は0.12dl/gであった。

次にこの反応物をギャボンブで昇圧し、遠心式

でNaOHを使用する代わりに、各々表1に記載の化合物を表1に記載した量用いた以外は、実施例1と同様の方法でポリマーを得た。

結果を表1に示す。

#### 比較例1～2

実施例1において、触媒として表1に記載した化合物を表1に記載した量用いた以外は、実施例1と同様の方法でポリマーを得た。

結果を表1に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
触媒 含窒素塩基性化合物、種類 量 ( $\times 10^{-3}$ モル/エタノール- $\beta$ -A-1モル) 使用量 ( $\times 10^{-3}$ モル/エタノール- $\beta$ -A-1モル) アルカリ金属、種類 量 ( $\times 10^{-3}$ モル/エタノール- $\beta$ -A-1モル)	Me <sub>3</sub> NOH 250 2.5 NaOH 1	Me <sub>3</sub> NOH 250 0 NaOH 1	Me <sub>3</sub> NOH 250 2.5 LiOH 1	Me <sub>3</sub> NOH 250 2.5 K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 1	Me <sub>3</sub> NOH 250 2.5 NaOH 20	Me <sub>3</sub> NOH 250 2.5 — 0
3官能性化合物、種類 量 (モル/エタノール- $\beta$ -A-1モル)	1,1,1-トリ(4-tert ブチル)エタン 0.003	1,1,1-トリ(4-tert ブチル)エタン 0.003	2,2',2''-トリ(4-tert ブチル)エタン 0.002	$\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha''$ -トリ(4-tert ブチル)-1,3,5-トリ(tert ブチル)ベンゼン 0.002	1,1,1-トリ(4-tert ブチル)エタン 0.003	1,1,1-トリ(4-tert ブチル)エタン 0.003
初期物性 IV (dl/g) YI 光線透過率 (%) ヘイズ MFR (g/10分)	0.57 2.0 90.5 0.5 1.7	0.58 2.1 90.5 0.5 1.5	0.55 1.9 90.6 0.4 2.6	0.55 2.0 90.6 0.5 2.5	0.60 (ゲル少) 2.4 90.2 0.8 0.8	0.38 (高IV品生成物) 2.0 90.6 0.5 60.1
高留安定性 YI MFR (g/10分) MFR上昇率 (%)	2.8 2.2 29.4	2.9 2.2 46.7	2.7 3.4 30.8	2.8 3.3 32.0	3.6 3.0 275	2.9 95.0 58.1
耐水性      ヘイズ	2	2	7	8	15 (析出発生)	5 (析出発生)



PUB-NO: JP404089824A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04089824 A  
TITLE: PREPARATION OF POLYCARBONATE

PUBN-DATE: March 24, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SAKASHITA, TAKESHI

KISHIMURA, KOTARO

US-CL-CURRENT: 528/199

INT-CL (IPC): C08G 64/26; C08G 64/20

ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare a high-molecular polycarbonate excellent in heat resistance, water resistance, color stability, melt elasticity, etc., by allowing an arom. dihydroxyl compd., a carbonic acid diester, and a polyfunctional compd. to undergo melt polycondensation in the presence of a specific catalyst.

CONSTITUTION: One mol of an arom. dihydroxyl compd. (e.g. bisphenol A), a carbonic acid diester (e.g. diphenyl carbonate), and 0.001-0.03mol of a compd. having at least three functional groups in the molecule [e.g. 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane] are allowed to undergo melt polycondensation in the presence of a catalyst comprising 10<sup>-6</sup>-10<sup>-1</sup>mol of a basic nitrogen compd. and 10<sup>-8</sup>-10<sup>-5</sup>mol of an alkali or alkaline earth metal compd., giving a branched, high-molecular polycarbonate excellent in resistance to heat and water as well as in molding characteristics such as melt elasticity and melt strength.

L2: Entry 1 of 1

File: DWPI

Mar 24, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-154479

DERWENT-WEEK: 199219

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polycarbonate mfr. of good thermal insulation and water resistance - by melt condensing aromatic bihydroxyl cpd. diester carbonate and functional radical contg. cpd. in presence of aromatic organic cpd.

PRIORITY-DATA: 1990JP-0207077 (August 3, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 04089824 A	March 24, 1992		008	

INT-CL (IPC): C08G 64/26

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04089824A

BASIC-ABSTRACT:

Mfr. comprises melt polycondensing an aromatic organic bishydroxy cpd., diester carbonate and a cpd. having at least 3 functional radicals in a mol., in the presence of an aromatic organic bishydroxy cpd., of a catalyst consisting of (a) N-contg. basic cpd. in amt. 10<sup>-6</sup> to 10<sup>-1</sup> power -1 mol, (b) alkali metal or alkaline-earth metal cpd. in amt. 10<sup>-8</sup> to 10<sup>-5</sup> power -5 mol, wherein polymerisation is conducted using 0.001-0.03 mol of a cpd. having at least 3 functional radicals in a mol. per 1 mol of aromatic organic bishydroxy cpd..

Process is pref. in the presence of a catalyst further contg. (c) boric acid or borates in amt. 10<sup>-8</sup> to 10<sup>-1</sup> power -1 mol. The cpd. having at least 3 functional radicals is used in amt. 0.001-0.03 mol per 1 mol of bishydroxy cpd..

Aromatic organic bishydroxy cpd. has the following formula (I). where X is (II) -C-R<sub>3</sub>, -O-, -S-, -SO- or -SO<sub>2</sub>; R<sub>1,2</sub> are H or monovalent hydrocarbon radical; R<sub>3</sub> is bivalent hydrocarbon rad.. Also used is a cpd. wherein phenyl radical of formula (I) is substd. by alkyl or a halogen atom. Specific example is bis(4-hydroxyphenyl)methane, diester carbonate is diphenyl carbonate. N-contg. basic cpd. is tetramethylammonium hydroxide Me<sub>4</sub>NOH, tetramethylammonium hydroxide. Alkali metal cpd. is NaOH, NaCO<sub>3</sub>, Na-stearate. Alkali earth metal is Ca-hydroxide, Ba-stearate, Ba-carbonate.

ADVANTAGE - Prod. excels in thermal insulation and water resistance, melt elasticity, melt strength, etc.. (0/0)